Int. Cl.:

°c, 13/0

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



(52

Deutsche Kl.:

53 c, 3/02

(II)	Offenlegungsschrift		2 312 385
21)		Aktenzeichen:	P 23 12 385.5-41
22		Anmeldetag:	13. März 1973
43		Offenlegungstag	: 17. Oktober 1974
•			
	Ausstellungspriorität:		
30	Unionspriorität		·
32	Datum:	_	•
33	Land:	_	
31	Aktenzeichen:	With colors	
<b>6</b>	Bezeichnung:	Mit eßbarem Farbstoff eingel ihrer Herstellung	ärbte eßbare Wursthülle und Verfahren zu
61)	Zusatz zu:	<del></del>	
<b>@</b>	Ausscheidung aus:	_	
70	Anmelder:	Naturin-Werk Becker & Co, (	5940 Weinheim
	Vertreter gem.§16PatG:		
· 120	Als Erfinder benannt:	Winkler, Bruno; Fritz, Dieter	; 6940 Weinheim

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

OT 2312385

stoffbrühe benetzt werden. Außerdem besteht die Tendenz des Farbstoffs, sowohl auszubluten als auch in das Wurstgut hineinzuwandern. Trotz gleicher Farbstoffkonzentration erhält man bei aufeinanderfolgenden Chargen nie eine vollständig gleiche Färbung.

Diese Nachteile werden erfindungsgemäß durch eine Wursthülle aus eßbarem Material ausgeschlossen, die vor der Füllung mit Wurstgut mit einem eßbarem Farbstoff angefärbt worden ist. Es gibt zwar zahlreiche lebensmittelrechtlich zugelassene Farbstoffe, die meisten von ihnen sind jedoch nicht direkt zum Verzehr bestimmt. Die erfindungsgemäße Wursthülle enthält nur solche Farbstoffe, die direkt auch zum Verzehr geeignet sind wie die bekannten Eierfarben.

Zur Einfärbung der Grundmasse dieser Därme kommen grundsätzlich alle zugelassenen Lebensmittelfarben in Betracht. Dies sind durchweg in Wasser leicht lösliche Verbindungen, die für sich allein oder auch in Mischungen untereinander verwendbar sind. Hierzu werden vorzugsweise die folgenden Farbstoffe eingesetzt:

### 1) R O T - Nr. 3

Allgemeine Bezeichnung - Amaranth; C.I. Food Red 9; Lebens-mittelrot Nr. 3; Bordeaux S

Color Index (1956) Nr. 16185

Chemische Bezeichnung: Trinatrium-1-(4-sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure.

### 2) R O T - Nr. 4

Allgemeine Bezeichnung - Erythrosin; C.I. Food Red 14

Color Index (1956) Nr. 45430

Chemische Bezeichnung: Dinatriumtetra-iodofluorescein oder Hydroxy-4-iodo-0-carboxy-phenylfluoron.

409842/0411

Die Einfärbung der Wursthüllen kann während des Extrusions-, Wasch- und Trocknungsverfahrens, beispielsweise durch Tauchen oder Besprühen mit einer wäßrigen Farbstofflösung erfolger.

So kann die Färbung durchgeführt werden:

a) Beim Naßextrusionsverfahren durch Farbzugabe von 0,5 bis 8 % in das letzte Weichmacherbad.

Verfahrensschritte:

- aa) Der Darm wird flach (nicht aufgeblasen) durch das letzte Weichmacherbad mit Farbzusatz geführt.
- ab) Abquetschen der anhaftenden überschüssigen Farblösung durch Abquetschwalzen.
- ac) Trocknung des aufgeblasenen gefärbten Darmes mit anschließender Raffung.
- b) Beim Naßextrusionsverfahren durch Besprühen des aufgeblasenen Darmes mit einer wäßrigen Farblösung, Verfahrensschritt ab, mit anschließender Trocknung und Raffung.
- c) Beim Trockenextrusionsverfahren durch Besprühen des aufgeblasenen und vorgetrockneten Darms mit einer wäßrigen Lösung bestehend aus
  - 0,5 bis 6 % Na-Bicarbonat oder Na-Acetat oder Na-Lactat,
  - 2 bis 10 % Glycerin, Sorbit oder ähnliche Weichmacher,
  - 0,5 bis 8 % eßbarer Farbe mit anschließender Trocknung, Aufspulung und Raffung.

Die Prozentsätze sind auf die Wassergehalte dieser Lösungen bezogen.

d) Die Einfärbung kann beim Trockenspinnverfahren auch durch Einmischen des Farbstoffs als Dispersion mit einem Schutzkolloid, wie Gelatine oder Carboxymethylcellulose, in die Fasermasse erfolgen, aus der die Wursthülle durch Extrusion hergestellt wird.

Stoffe können durch Zusatz von Gerbmitteln, wie Glutaraldehyd, Glyoxal, Al-Sulfat u.a. mit dem Collagen der Hülle quervernetzt werden. Auch ergibt sich eine gewisse Quervernetzung und Wasserfestigkeit ohne Verwendung von Gerbmitteln durch eine Wärmebehandlung in heißer Luft von 70 bis 105°C für 4 bis 10 Stunden Dauer.

Eine weitere sehr wirkungsvolle Möglichkeit, den Farbstoff im Collagen zu fixieren, besteht darin, ihn in eine hydrophobe Substanz, z.B. Fett, einzubetten und dann in die Collagenmasse einzuemulgieren. So können die wasserlöslichen Lebensmittelfarbstoffe, vorzugsweise fein gemahlen, mit Fett umhüllt und in dieser Einbettung in Fett in die Collagenmasse eingemischt werden. Die Ausnutzung der Farbe ist jedoch bei diesem Vorgehen nicht voll befriedigend.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß eine gute Ausnutzung der Farbe in Verbindung mit einer ausgezeichneten Fixierung des Farbstoffs im Collagen erzielt wird, wenn man den Farbstoff zunächst auf einen Träger aufbringt und den angefärbten Träger dann mit einer hydrophoben Hüllsubstanz umgibt. Als Farbstoffträger sind alle unlöslichen, quellbaren oder nicht quellbaren Materialien geeignet, die eßbar bzw. unschädlich sind. Bevorzugt werden Trägersubstanzen verwendet, die farblos bzw. weiß sind, damit der Farbton des Farbstoffs nicht durch die Eigenfärbung des Trägers verändert wird. Geeignete Trägermaterialien sind z.B. Cellulose und Cellulosederivate in Form von Fasern oder Pulver, Stärkepulver, Collagenpulver und Caseinpulver. Selbstverständlich können auch Gemische dieser Materialien als Träger eingesetzt werden.

Zweckmäßig wird der Träger, der beispielsweise aus Körnchen eines feingemahlenen Cellulosepulvers besteht, mit einer relativ konzentrierten Lösung des Farbstoffs angefärbt und dann getrocknet. Anschließend werden die angefärbten Cellulosekörner mit einer hydrophoben Hüllsubstanz umgeben. hältnisse von Träger und Hüllsubstanz, wie Fett oder Wachs, so gewählt, daß man eine nicht zu dickflüssige Masse erhält. Bei höherschmelzenden hydrophoben Substanzen, wie z.B. Bienenwachs, wird der gefärbte Träger in die Schmelze eingetragen.

Anstelle des Farbstoffs können auch - soweit unschädlich - Farblacke verwendet werden, die in der Regel Komplexsalze eines Farbstoffs mit einem mehrwertigen Metall, wie Aluminium, darstellen. Dabei kann der Farblack erst bei der abschließenden Gerbbehandlung mit einem Aluminiumsalz erzeugt werden, wenn man den zur Bildung des Farblacks erforderlichen Farbstoff in die Masse einarbeitet.

Anstelle von Collagen können auf die beschriebene Weise auch andere eßbare Därme aus Polyvinylalkohol und Alginat ange-färbt werden.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie jedoch zu beschränken.

## Beispiel 1

Färbung bei Weichmachung: Eine Collagenpaste mit einem Gehalt an 10 % Trockencollagen wird auf bekannte Weise auf einem Blasextruder mit einer Ringschlitzdüse zu einem Schlauch von einem Kaliber von 32 mm Durchmesser extrudiert. Der aufgeblasene Schlauch wird in einem Trockenkanal mit Warmluft vorgetrocknet. Am Ausgang des Kanals wird der Schlauch auf seiner Außenseite mittels einer Ringdüse mit einer wäßrigen Lösung besprüht, die aus 2 % Natriumbicarbonat, 4 % Glycerin sowie 2 % rotem Farbstoff (ROT Nr. 4) besteht. Anschließend wird der besprühte Darm getrocknet, aufgespult und gerafft.

#### Beispiel 2

Fixierung der Färbung mit Casein: Ein auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 nach dem Trockenextrusionsverfahren herge-

homogenen Paste verarbeitet.

- 4 300 g dieser Paste werden in
  - 100 kg Collagenpaste eingemischt, die 12 % Trockencollagen enthält. Nach 3 Stunden ist der Mischvorgang beendet, und die Collagenmasse wird in bekannter Weise weiterverarbeitet.

## Beispiel 5

Mit Zwischenemulsion)

- 390 g Farbstoffgemisch gemäß Ziffer 7)
- 900 g Cellulosepulver
  - 3 1 aq.dest.
- 600 g CMC-Pulver
- 2500 g Schweinefett werden wie in Beispiel 4 beschrieben zu einer Paste verarbeitet.
- 4300 g dieser Fettpaste mit eindispergierten Farbträgern werden in
  - 20 1 Wasser, dem einige Tropfen Ammoniaklösung beigegeben wurde, unter sehr starkem Rühren zugegeben. Es entsteht eine fein disperse Emulsion von Fett-Tröpfchen, die ihrerseits angefärbte Farbstoffträger einschließen.
- 24,3 1 wäßriger Emulsion werden in
- 100 kg Collagen-Paste, die 12 % trockenes Collagen enthält, eingeknetet. Der Mischvorgang ist nach 1 1/2 Stunden beendet. Die Kollagenmasse wird in bekannter Weise zu Wursthüllen verarbeitet.

Mit den nach den Beispielen hergestellten Collagenschläuchen wurde die folgende Prüfung auf Fixierung durchgeführt:

1 m Collagenschlauch wurde 1 Stunde lang unter gelegentlichem Umschwenken in 0,5 l Wasser von 80°C gehalten. Der dabei auftretende Übergang von Farbe in wäßriger Phase ist in der nachstehenden Tabelle festgehalten. Dabei bedeutet

- ++ starke Anfärbung des Wassers,
  - + schwache Anfärbung des Wassers und
- o kein Übertritt von Farbstoff in die wäßrige Phase.

Beispiel Nr.	2 Stunden kaltes Wasser	2 Stunden 80 C heisses Wasser
1	++	++
2	+	++
· 3	+	+-+
4	0	o
5	0	•
6	0	0
. 7	0	o

- 10) Wursthülle nach Ansprüchen 1 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff auf einem vorzugsweise ungefärbten Träger aus eßbarem oder unschädlichem Material aufgebracht ist, der von einer hydrophoben Substanz umhüllt ist.
- 11) Wursthülle nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger für den Farbstoff aus Cellulose oder Cellulosederivaten in Form von Pulver oder Fasern, Stärkepulver, Collagenpulver, Caseinpulver oder Gemischen dieser Substanzen besteht.
- 12) Wursthülle nach Anspruch 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobe Hüllsubstanz aus eßbaren Ölen und Fetten, z.B. synthetischen Glyceridgemischen, Sonnenblumenkernöl, Rinderfett, Schweinefett, hochschmelzenden Fetten und Wachsen, z.B. Bienenwachs, Paraffienen und Gemischen dieser Verbindungen besteht.
- 13) Verfahren zur Herstellung einer eßbaren gefärbten Wursthülle, dadurch gekennzeichnet, daß man den durch Naß- oder Trockenextrusion erhaltenen Collagenschlauch mit einer Lösung des Farbstoffs, vorzugsweise durch Tauchen oder Besprühen färbt.
- 14) Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man wenigstens eine Oberfläche des extrudierten Schlauches färbt.
- 15) Verfahren nach Ansprüchen 13 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man die Färbung gleichzeitig mit der Weichmachung vornimmt.
- 16) Verfahren nach Ansprüchen 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der eßbare Farbstoff durch Beimischung

23) Verfahren nach Ansprüchen 17 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß man den hydrophobierten Träger vor dem Einbringen in die Collagenmasse in Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart von Emulgierhilfsmitteln, wie Ammoniak, aufgeschlossenes Milcheiweiß oder Lecithin, dispergiert.